

10/542529
PCT/EP 03/14201
PCT/PTO 15 JUL 2005
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03/14201

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 10 FEB 2004

WIPO

PCT

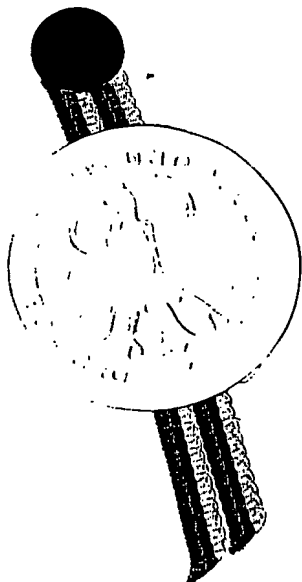
**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 02 020.9
Anmeldetag: 21. Januar 2003
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: β -Isoindigofarbmittel
IPC: C 09 B, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

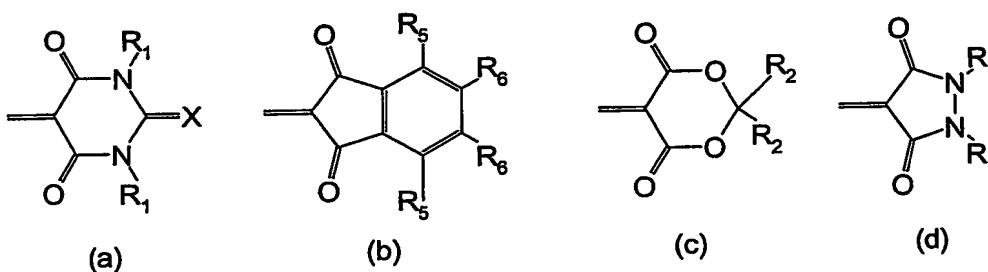
Hoiß



Vorzugsweise sind die Verbindungen der Formel (I) symmetrisch, d.h. die Gruppen B sind jeweils gleich, und die Gruppen C sind jeweils gleich.

5 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), worin B ortho-Phenylen oder 2,3-Naphthylen ist.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel (I) worin der Ring C einem Ringsystem mit C_{2v} -Symmetrie der Formeln (a) bis (d) entspricht,



10

wobei R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₁-C₂₅-Alkyl-(C₆-C₁₀)-aryl, einen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, -(CH₂)_n-COR₃ oder
 15 -(CH₂)_m-OR₄, stehen,

worin R₃ für Hydroxy, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C₁-C₂₅-Alkoxy, C₁-C₂₅-Alkylamino, Di-(C₁-C₂₅-alkyl)-amino, C₁-C₂₅-Alkyl-C₆-C₂₄-aryl-amino, (C₆-C₂₄-Aryl)-amino, Di-(C₆-C₂₄-Aryl)-amino oder C₂-C₂₄-Alkenyloxy steht,

20 und R₄ für Wasserstoff oder -CO-(C₁-C₂₅-Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin in R₁, R₂, R₃ und R₄ eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann,

und X für =O, =S oder =NR₂ steht,

25 und R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, CN, R₁, OR₁, SR₁, NR₁R₂, NO₂, SO₂(OR₁), SO₂R₁, SO₂NR₁R₂ oder PO₂(OR₁) bedeuten.

Der Begriff der C_{2v} -Symmetrie ist in der Fachliteratur beschrieben.

Die Substituenten C in Verbindungen der Formel (I) besitzen als C_{2v} -symmetrische Moleküle die Symmetrieelemente der Identität, eine C_2 -Achse und zwei orthogonal zueinander stehende Spiegelebenen, deren Schnittgerade die C_2 -Achse ergibt.

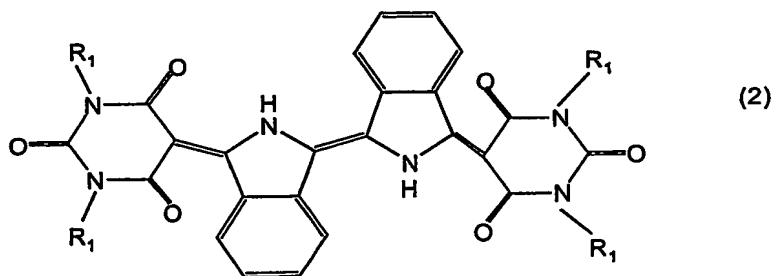
- 5 R_1 und R_2 sind besonders bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxycarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, Aminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, C_6 - C_{10} -Arylaminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-aminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkyl- C_6 - C_{10} -arylaminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl und Di(C_6 - C_{10} -aryl)-aminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl.

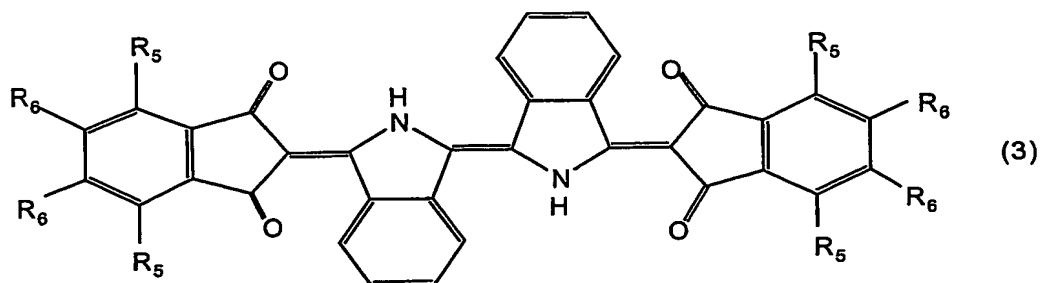
- R_3 ist besonders bevorzugt Hydroxy, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylamino, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-amino, Benzylamino, C_6 - C_{10} -Arylamino, Di(C_6 - C_{10} -aryl)-amino oder (C_2 - C_{18})-Alkenyloxy.

- R_5 und R_6 sind besonders bevorzugt Wasserstoff, Cl, Br, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_6 - C_{10} -Arylthio, C_1 - C_{18} -Alkylamino, C_6 - C_{10} -Arylamino, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-amino, C_1 - C_{18} -Alkyl- C_6 - C_{10} -arylaminocarbonyl- C_0 - C_{18} -alkyl und Di(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, SO_3H , C_1 - C_{18} -Alkoxysulfonyl, C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl und Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-aminosulfonyl.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen der Formel (2) und (3)

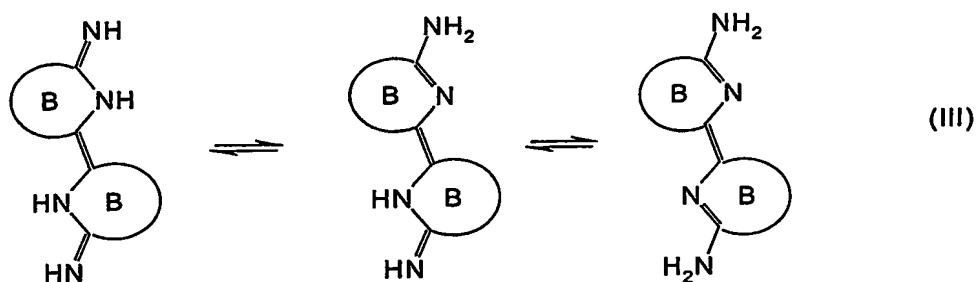
25



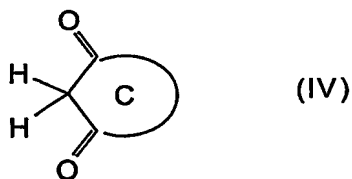


worin R_1 , R_5 und R_6 die vorstehenden Bedeutungen haben.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Kondensation einer Verbindung der Formel (III),



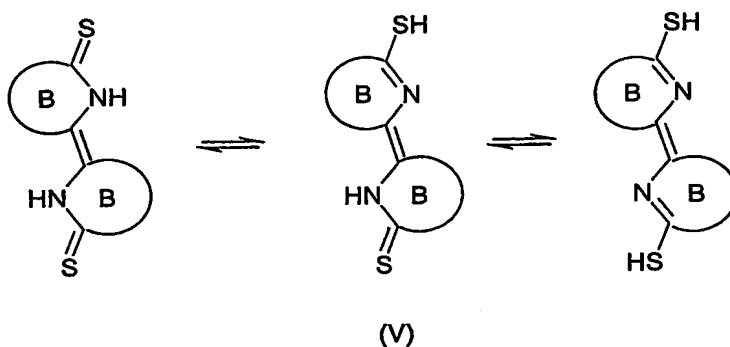
- 10 mit mindestens 2 Molequivalenten einer cyclischen Verbindung der Formel (IV),



- 15 Zweckmäßigerweise erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur von 10 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 200°C, vorzugsweise in einem hochsiedenden Lösemittel, wie N-Methyl-pyrrolidon, Propylenglykol, 2-Phenoxyethanol, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1-Chlornaphthalin, N,N-Dimethylanilin, sowie gegebenenfalls in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure und

Propionsäure, oder in Gegenwart einer anorganischen Säure, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) können nach einem an sich bekannten Verfahren (R.P. Smirnov et al, Izv. Vysshikh, Uchebn.Zavednii, Khim. i Khim. Tekhnol. 1963, 6, 1022-4) durch Umsetzung von [1,1']Biisoindolylden-3,3'-dithionen der Formel (V) mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung im Autoklav in Gegenwart von Natriumnitrit bei 110°C erhalten werden.



Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien verwendet.

Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden hochmolekularen organischen Materials können die erfindungsgemäßen Verbindungen als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte (Rohpigmente) durch Nachbehandlung in organischen Lösungsmitteln, in denen die Pigmente selbst nicht gelöst werden, und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70 bis 150°C, vorzugsweise bei 75 bis 100°C, in eine feindisperse Form mit oft weiter verbesserten Pigmenteigenschaften zu überführen. Die Nachbehandlung wird vorzugsweise mit einer Mahl- oder Knetoperation kombiniert.

Die erfindungsgemäßen Farbmittel eignen sich ausgezeichnet zum Färben von hochmolekularen Materialien, die organischer oder anorganischer Natur sein

- können, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Kautschuk oder Casein handeln. Es kann sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie beispielsweise Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viskose, Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether, und insbesondere um vollsynthetische organische Polymere (Kunststoffe), die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Aus der Klasse der durch Polymerisation hergestellten Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, und substituierte Polyolefine, wie beispielsweise Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerisate davon.
- Aus der Klasse der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, Polyacetale, sowie die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen (Phenoplaste) und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin (Aminoplaste). Weiterhin kann es sich auch um Silikone oder Silikonharze handeln.
- Solche hochmolekularen Materialien können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Formaldehydharze oder Acrylharze.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich demzufolge als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben für das graphische Gewerbe, wie zum Beispiel im Papier-, Textil- oder Dekorationsdruck, und in der Papiermassefärbung, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertонера (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

- 5 Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im
- 10 Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

- Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen
- 15 aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung.

- 20 So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und
- 25 Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

- 30 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung sowie für elektronische Tinten („electronic inks“) geeignet.

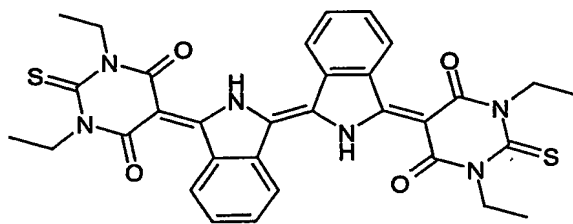
Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Kosmetik, zur Einfärbung von Saatgut und zur Einfärbung von Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen.

Je nach Art der Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen, zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Kristallisierbarkeit und Dispergierbarkeit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittellechtheit aus. Die als polymerlösliche Farbstoffe eingesetzten Verbindungen weisen naturgemäß nur eine geringe oder eingeschränkte Lösungsmittellechtheit auf.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares, insbesondere hochmolekulares organisches Material, und mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung in einer färbereich wirksamen Menge, in der Regel im Bereich von 0,005 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

Beispiel 1: 3,3'-Bis-(1,3-diethyl-2-thio-4,6-dioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-[1,1']biisoindolylden

10 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 23,1 g 1,3-Diethyl-2-thiobarbitursäure werden in einer Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 4 Stunden bei 155°C gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 21,3 g (88 %) eines metallisch grünen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten

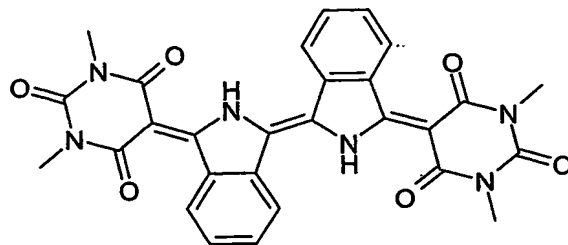


Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR (D₂SO₄): 8.05 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.54 (t, 2H), 7.33 (t, 2H), 3.95 (s, breit, 8H), 0.95 (t, 12H).

Beispiel 2: 3,3'-Bis-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-[1,1']biisoindolylden

10 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 18,1 g 1,3-Dimethylbarbitursäure werden in einer Mischung aus 160 ml NMP und 40 ml Eisessig 5 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 14,5 g (70 %) eines nahezu schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



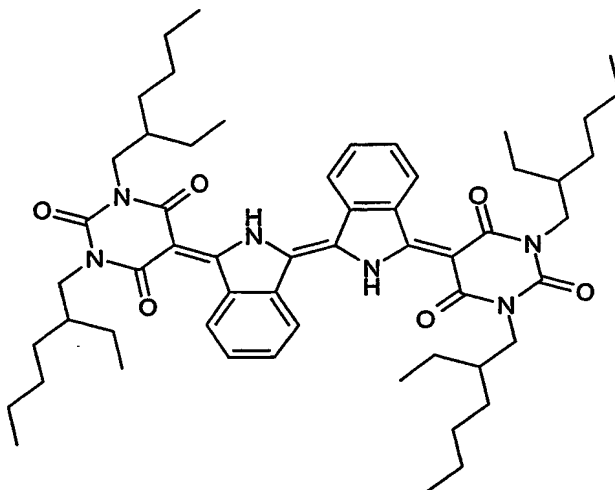
Schmelzpunkt: > 300°C

MS (m/e): 539 [M+H]⁺, 561 [M+Na]⁺

5

Beispiel 3: 3,3'-Bis-(1,3-bis-(2-ethylhexyl)-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-[1,1']biisoindolyliden

10 g [1,1']Biisoindolyliden-3,3'-diimin und 40,9 g 1,3-Bis-(2-ethylhexyl)-barbitursäure werden in einer Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 4 Stunden bei 155°C gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 28,8 g (80 %) eines violetten Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



15

Schmelzbereich: 198-206°C

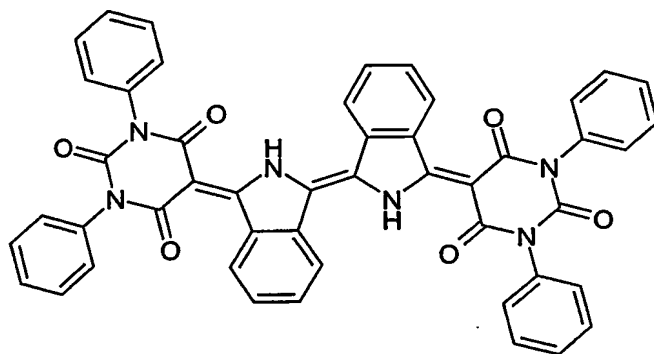
MALDI (m/e, Negativmodus): 930 [M-H]⁻

H-NMR (CDCl₃): 15.14 (s, 2H), 9.62 (d, 2H), 8.43 (d, 2H), 7.88 (t, 2H), 7.71 (t, 2H), 4.04 (m, 8H), 1.94 (m, 4H), 1.35 (m, 32H), 1.14 (m, 24H)

20

Beispiel 4: 3,3'-Bis-(1,3-diphenyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-[1,1']biisoindolyiden

- 19,4 g [1,1']Biisoindolyiden-3,3'-diimin und 50,0 g 1,3-Diphenylbarbitursäure werden in einer Mischung aus 230 ml NMP und 350 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 48,1 g (82 %) eines violetten Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



10 Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 787 [M+H]⁺, 809 [M+Na]⁺

H-NMR (D₂SO₄): 7.63 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.14 (t, 2H), 6.97 (t, 2H), 6.82 (m, 12H), 6.65 (d, 8H).

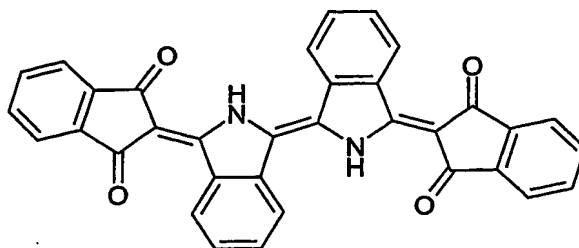
15 Beispiel 5: 3,3'-Bis-(1,3-dioxoindan-2-yliden)-[1,1']biisoindolyiden

10,0 g [1,1']Biisoindolyiden-3,3'-diimin und 16,9 g 1,3-Dioxoindan werden in einer

Mischung aus 100 ml NMP und 100 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss gerührt.

Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit einem Gemisch aus NMP und Eisessig (1:1), anschliessend Ethanol, dann Wasser gewaschen und

- 20 bei 60°C getrocknet. Es werden 10,8 g (54 %) eines schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



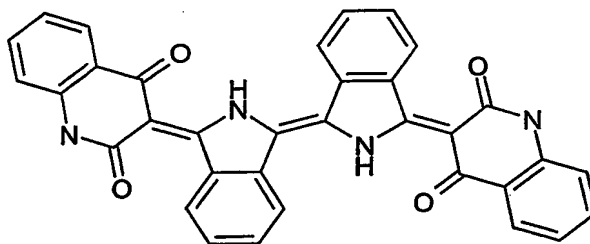
Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$

MS (m/e): 519 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$

- 5 Vergleichsbeispiel 1: 3,3'-Bis-(2,4-dioxo-1,4-dihydro-2H-chinolin-3-yliden)-
[1,1']biisoindolylden

5,0 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 14,9 g 1H-Chinolin-2,4-dion werden in einer Mischung aus 90 ml NMP und 10 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann

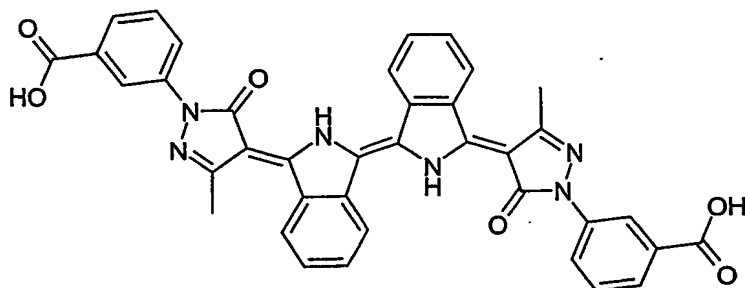
- 10 Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 6,2 g (59 %) eines nahezu schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



- 15 Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$
MALDI (m/e): 547 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$

Vergleichsbeispiel 2: 3,3'-Bis-(3-methyl-5-oxo-1-(3-carboxyphenyl)-1,5-dihydropyrazol-4-yliden)-[1,1']biisoindolylden

- 20 10,0 g [1,1']Biisoindolylden-3,3'-diimin und 25,3 g 3-Methyl-1-(3-carboxyphenyl)-2-pyrazolin-5-on werden in einer Mischung aus 160 ml NMP und 40 ml Eisessig 5 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 21,7 g (85 %) eines bräunlich schwarzen Pulvers einer
25 Verbindung folgender Formel erhalten



Schmelzpunkt: >300°C

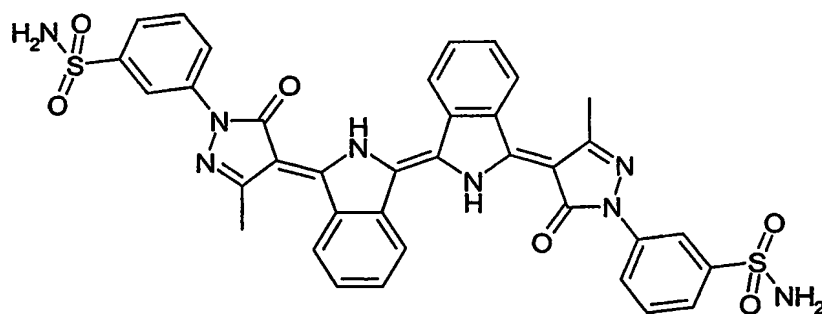
MS (m/e): 661 [M-H]⁺

5

Vergleichsbeispiel 3: 3,3'-Bis-(3-methyl-5-oxo-1-(3-sulfamoylphenyl)-1,5-dihydropyrazol-4-yliden)-[1,1']biisindolylden

10,0 g [1,1']Biisindolylden-3,3'-diimin und 29,4 g 3-Methyl-1-(3-sulfamoyl)-2-pyrazolin-5-on werden in einer Mischung aus 240 ml NMP und 60 ml Eisessig

10 3 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Ethanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 26,7 g (95 %) eines bräunlich schwarzen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



15

Schmelzpunkt: >300°C

MALDI (m/e): 731 [M-H]⁺

20 Anwendungsbeispiele

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein

aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, sowie ein aromatenfreier lufttrocknender Alkydharzlack (LA) auf Basis eines langöligen Sojaalkydharzes ausgewählt.

5

Zur Beurteilung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen polymerlöslichen Farbstoffe wurden glasklares Polystyrol, Polycarbonat oder Polyester als einzufärbende Kunststoffe ausgewählt. Die Herstellung von Prüfkörpern erfolgte durch Spritzgießen.

10

Anwendungsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 1 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung rotstichig blaue Lackierungen.

15 Anwendungsbeispiel 2:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 2 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung rotstichig violette Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 3:

20 Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in Polystyrol ergibt im Vollton und in der Aufhellung reine und farbstarke violette Prüfkörper.

Anwendungsbeispiel 4:

25 Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in Polyethylenterephthalat ergibt im Vollton und in der Aufhellung reine und farbstarke violette Prüfkörper.

Anwendungsbeispiel 5:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in AM-Lack ergibt reine und farbstarke, im Vollton dunkle violette, in der Aufhellung rotstichig violette Lackierungen.

30

Anwendungsbeispiel 6:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in Polycarbonat ergibt im Vollton und in der Aufhellung farbstarke, rotstichig violette Prüfkörper, mit roter Fluoreszenz im Vollton.

Anwendungsvergleichsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 1 in AM-Lack ergibt im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung blautichig violette Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

5

Anwendungsvergleichsbeispiel 2:

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 2 in AM-Lack ergibt im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung violette Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

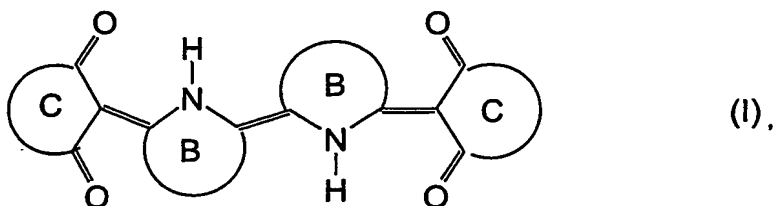
10

Anwendungsvergleichsbeispiel 3:

Eine Applikation des Pigments aus Vergleichsbeispiel 2 in AM-Lack ergibt farbstarke, im Vollton deckend schwarze, in der Aufhellung blaue Lackierungen, die bedeutend trüber sind als die mit Verbindungen der Beispiele 1 bis 5.

Patentansprüche:

- 1) Verbindung der allgemeinen Formel (I)



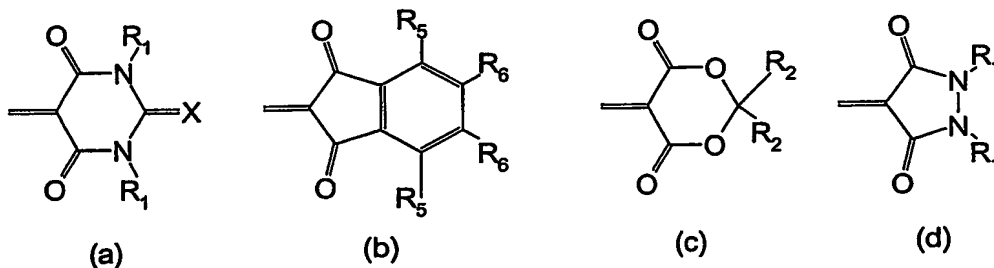
5

wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe mit C_{2v} -Symmetrie bedeutet, und B für ortho- C_6 - C_{18} -Arylen steht.

- 10 2) Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass B ortho-Phenylen oder 2,3-Naphthylen ist.

- 3) Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Ring C einem Ringsystem der Formeln (a) bis (d) entspricht,

15



- 20 wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_1 - C_{25} -Alkyl- (C_6-C_{10}) -aryl, einen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, $-(CH_2)_n-COR_3$ oder $-(CH_2)_m-OR_4$, stehen,

- 25 worin R_3 für Hydroxy, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C_1 - C_{25} -Alkoxy, C_1 - C_{25} -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_{25} -alkyl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl- C_6 - C_{24} -aryl-amino, $(C_6$ - C_{24} -Aryl)-amino, Di- $(C_6$ - C_{24} -Aryl)-amino oder C_2 - C_{24} -Alkenyloxy steht,

und R_4 für Wasserstoff oder $-\text{CO}-(\text{C}_1\text{-C}_{25}\text{-Alkyl})$ steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin in R_1 , R_2 , R_3 und R_4 eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann,

5 und X für $=\text{O}$, $=\text{S}$ oder $=\text{NR}_2$ steht,

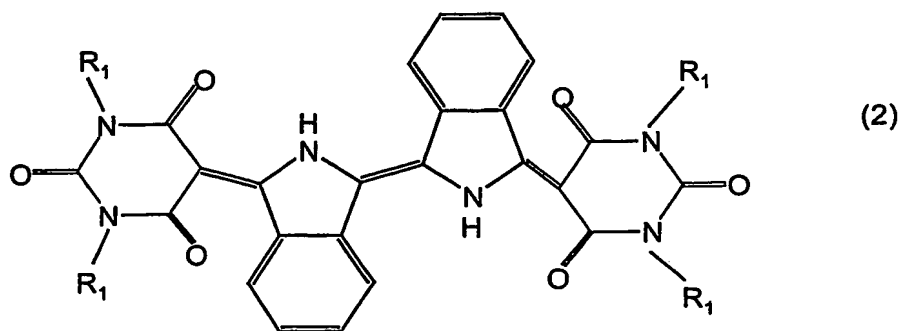
und R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, CN, R_1 , OR_1 , SR_1 , NR_1R_2 , NO_2 , $\text{SO}_2(\text{OR}_1)$, SO_2R_1 , $\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ oder $\text{PO}_2(\text{OR}_1)$ bedeuten.

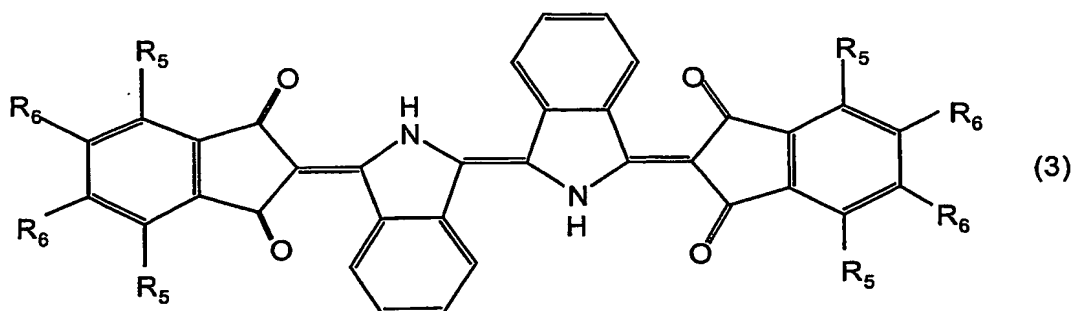
4) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
 10 gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, Benzyl, $\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl- $\text{C}_0\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkoxy}$,
 Alkoxycarbonyl- $\text{C}_0\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$, Aminocarbonyl- $\text{C}_0\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkylaminocarbonyl-}\text{C}_0\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Arylaminocarbonyl-}\text{C}_0\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$, Di($\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$)-aminocarbonyl- $\text{C}_0\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl-C}_6\text{-C}_{10}\text{-arylaminocarbonyl-}\text{C}_0\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$ oder Di($\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-aryl}$)-aminocarbonyl- $\text{C}_0\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$ bedeuten.

5) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
 gekennzeichnet, dass R_5 und R_6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Cl,
 20 Br, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryloxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkylthio}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Arylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkylamino}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Arylamino}$, Di($\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$)-amino, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl-C}_6\text{-C}_{10}\text{-arylamino}$, Di($\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-aryl}$)-amino, SO_3H , $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkoxysulfonyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkylsulfonyl}$ oder Di($\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-alkyl}$)-aminosulfonyl bedeuten.

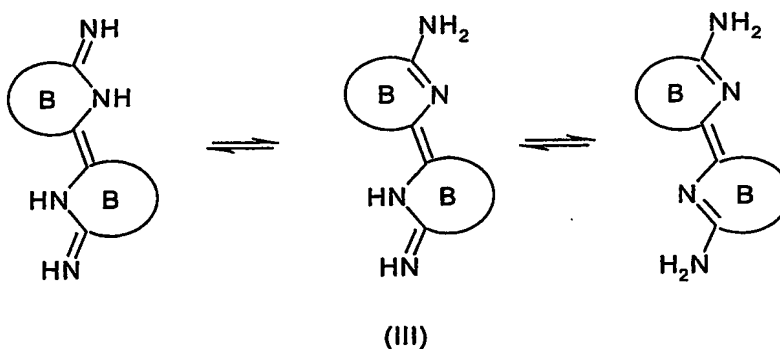
25

6) Verbindung der Formel (2) oder (3) gemäß Anspruch 3, 4 oder 5

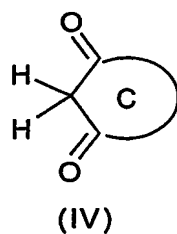




- 7) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (III),



- 10 mit mindestens 2 Molequivalenten einer cyclischen Verbindung der Formel (IV) kondensiert



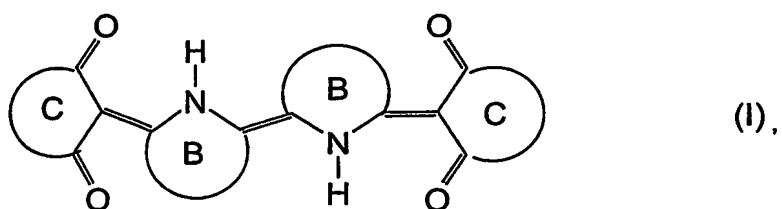
- 8) Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien.

- 9) Verwendung nach Anspruch 8 als Farbmittel in Anstrichfarben auf ölicher oder wässriger Grundlage, in Lacken, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben, in der Papiermassefärbung, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis,
- 5 Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.
- 10) Verwendung nach Anspruch 8 als Farbmittel für elektrophotographische Toner und Entwickler, sowie für Pulverlacke.

Zusammenfassung

 β -Isoindigofarbmittel

- 5 Die Erfindung betrifft eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei C eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe mit C_{2v} -Symmetrie bedeutet, und B für ortho- C_6 - C_{18} -Arylen steht, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung als Farbmittel zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien.